

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

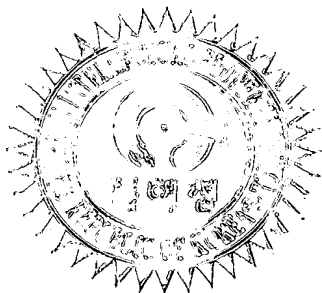
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0062567
Application Number

출원년월일 : 2003년 09월 08일
Date of Application SEP 08, 2003

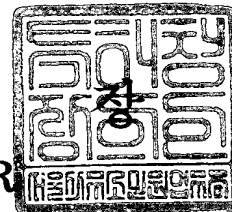
출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY



2003 년 10 월 02 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.09.08
【발명의 명칭】	니켈 분말을 이용한 연료전지용 니켈-알루미늄 합금 연료극의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Preparation method of Ni-Al alloy anode for fuel cells using nickel powder
【출원인】	
【명칭】	한국과학기술연구원
【출원인코드】	3-1998-007751-8
【대리인】	
【성명】	김영철
【대리인코드】	9-1998-000040-3
【포괄위임등록번호】	2001-021022-3
【대리인】	
【성명】	김순영
【대리인코드】	9-1998-000131-1
【포괄위임등록번호】	2001-021026-2
【발명자】	
【성명의 국문표기】	조은애
【성명의 영문표기】	CH0,Eun Ae
【주민등록번호】	740528-2183215
【우편번호】	136-100
【주소】	서울특별시 성북구 정릉동 대우아파트 105-203
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	한종희
【성명의 영문표기】	HAN,Jonghee
【주민등록번호】	660409-1053019
【우편번호】	135-090
【주소】	서울특별시 강남구 삼성동 세방하이빌 702호
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 윤성필
 【성명의 영문표기】 Y00N,Sung Pil
 【주민등록번호】 670217-1066611
 【우편번호】 130-010
 【주소】 서울특별시 동대문구 청량리동 한신아파트 105동 1403호
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 하흥용
 【성명의 영문표기】 HA,Heung Yong
 【주민등록번호】 601003-1389919
 【우편번호】 139-200
 【주소】 서울특별시 노원구 상계동 현대아파트 202-1408
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 남석우
 【성명의 영문표기】 NAM,Suk Woo
 【주민등록번호】 580618-1041911
 【우편번호】 130-050
 【주소】 서울특별시 동대문구 회기동 65 현대아파트 6-1506
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 임태훈
 【성명의 영문표기】 LIM,Tae Hoon
 【주민등록번호】 570320-1051821
 【우편번호】 138-200
 【주소】 서울특별시 송파구 문정동 올림픽패밀리아파트 220-603
 【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 오인환
 【성명의 영문표기】 OH,In-Hwan
 【주민등록번호】 570914-1144514

【우편번호】 139-229
【주소】 서울특별시 노원구 중계본동 364 신안아파트 101-803
【국적】 KR
【발명자】
【성명의 국문표기】 홍성안
【성명의 영문표기】 HONG, Seong-Ahn
【주민등록번호】 501111-1010413
【우편번호】 135-090
【주소】 서울특별시 강남구 삼성동 78-4, 청구아파트 102-1301
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의
한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
김영철 (인) 대리인
김순영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 10 면 29,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 4 항 237,000 원
【합계】 266,000 원
【감면사유】 정부출연연구기관
【감면후 수수료】 133,000 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 그 자체만으로는 소결이 어려운 Ni-Al 합금 분말에 니켈(Ni) 분말을 혼합시켜 Ni-Al 합금 분말의 소결을 돕게 함으로써, 일반적인 전극 제조 공정에서도 Ni-Al 합금 연료극의 제조가 가능하며, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산이 용이한, 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법은, 연료 전지에 사용되는 Ni-Al 합금 연료극을 제조하는 방법으로서, Ni-Al 합금 분말에 소결조제로서 Ni 분말을 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 의한 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법에 있어서, 상기 Ni-Al 합금 분말 대 Ni 분말의 혼합비는 30:70 내지 70:30인 것을 특징으로 한다.

【대표도】

도 1

【색인어】

니켈-알루미늄 합금, 연료극, 니켈 분말, 크립, 소결, 용융탄산염 연료전지, 고체산화물 연료전지

【명세서】**【발명의 명칭】**

니켈 분말을 이용한 연료전지용 니켈-알루미늄 합금 연료극의 제조 방법{Preparation method of Ni-Al alloy anode for fuel cells using nickel powder}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따라 니켈 분말을 이용하여 제조된 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 구조를 도식화한 것이다.

도 2는 본 발명에 따라 니켈 분말을 이용하여 제조된 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극을 사용한 단위전극의 장기 성능의 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<3> 본 발명은 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 그 자체만으로는 소결이 어려운 Ni-Al 합금 분말에 니켈(Ni) 분말을 혼합시켜 Ni-Al 합금 분말의 소결을 돕게 함으로써, 일반적인 전극 제조 공정에서도 Ni-Al 합금 연료극의 제조가 가능하며, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산이 용이한, 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법에 관한 것이다.

<4> 연료전지는 연료가 가지 화학에너지를 직접 전기에너지로 전환하는 발전장치로 용융탄산염 연료전지, 고체고분자전해질 연료전지, 고체산화물 연료전지 등 그 종류가 다양하다. 용융

탄산염 연료전지는 용융탄산염을 전해질로 사용하는 연료전지로 공기극, 전해질 및 지지체 그리고, 연료극의 핵심 부품으로 이루어져 있다.

- <5> 용융탄산염 연료전지와 고체산화물 연료전지 등 500℃ 이상에서 작동되는 고온 연료전지의 경우 전극 물질로서 주로 Ni이 사용된다. 예컨대, 용융탄산염 연료전지에서는 다공성 Ni이 연료극(anode)으로 사용되고, Ni을 산화한 NiO가 공기극(cathode)으로 사용된다. 또한, 고체산화물 연료전지에서는 Ni에 지르코니아 또는 세리아 등의 전해질 물질을 혼합한 서메트(cermet)가 연료극으로 사용된다.
- <6> 연료의 산화반응이 일어나는 연료극이 안고 있는 가장 큰 문제점은 고온과 2kg/cm² 이상의 큰 하중이 걸리는 운전 조건에서 소결(sintering) 및 크립(creep) 현상에 의해 기공율이 감소하고, 수축현상같은 미세구조 변화가 발생하여 그 성능이 저하되는 것이다.
- <7> 즉, 고온 연료전지에 사용되는 Ni 전극은 전극 반응면적을 확대시키고, 가스 통로를 제공하기 위하여 다공성으로 제조되는데, 이러한 Ni 전극은 고온에서 장시간 사용할 경우 Ni의 소결에 의하여 표면적이 감소하고, 반응 속도가 감소하는 단점이 있다. 또한, 여러 장의 단위 전지를 적층한 연료전지 스택을 장시간 운전할 경우 상기 다공성 Ni 전극은 연료전지의 하중에 의하여 크립이 발생되어 그 성능이 감소되는 단점도 있다.
- <8> 이 문제는 10wt% 정도의 크롬을 니켈에 첨가함으로써 니켈과 크롬의 금속간 화합물을 형성시키거나, 표면에 Cr₂O₃, LiCrO₂와 같은 산화물을 형성시켜 니켈 전극의 소결 및 크립에 대한 저항성을 향상시키는 방법으로 해결하여 왔다.
- <9> 통상의 Ni+10%Cr 연료극의 크립에 의한 변형율은 5% 이하로 보고되고 있으나, 표면에 형성된 LiCrO₂는 전해질에 용해되어 장시간 운전시 소결 및 크립 저항성을 약화시킨다. 결국, 크

립 특성을 향상시키기 위하여 1980년대 중반 이후, 알루미나를 비롯한 금속산화물을 Ni 전극에 분산시킨 ODS(oxide dispersion strengthened) 방법과 Ni보다 우선 산화되는 Al이나 크롬(Cr)을 소량 함유하는 Ni-Al, Ni-Cr계 합금을 연료극으로 사용하는 방법들이 집중 연구되어 왔다.

<10> ODS 방법은 크립 특성 개선에는 효과가 있으나, 적절한 기계적 강도 및 전기전도성을 갖는 전극을 제조하는데는 한계가 있다.

<11> 한편, 합금 전극을 사용하는 방법은 기본개념에 있어서는 ODS 방법과 동일하나 전극 제조 과정 또는 운전 중에 산화물을 형성할 Al이나 Cr을 Ni 기질에 합금 방법으로 미리 분산시킴으로써 생성된 산화물이 기지 내 외부 및 표면 등에 분포하여 기계적 강도나 전기전도성을 저하시키는 문제점을 보완한 방법이다. 이러한 합금 전극 중에서 가장 좋은 재료로 알려진 것은 Ni-Al 합금 전극이며, Ni-Al 합금 전극은 크립 변형율이 0.5% 이하로, 상업용 전극 크기인 1m²에서도 접촉 저항 증가가 미미하다.

<12> 그러나, Ni-Al 합금 전극은 가격이 기존 재료보다 높고, 일반적인 전극 제조공정에서 소결되지 않는 문제점이 있다.

<13> 따라서, 소결이 용이하여 저가에서 연료전지용 전극 제조가 용이하여 경제적이고, 제조공정이 간단하며, 작업성이 우수하여 대형화 및 대량생산에 유리한 새로운 합금 연료극 제조방법의 개발이 요구된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<14> 본 발명은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 그 자체만으로는 소결이 어려운 Ni-Al 합금 분말에 Ni 분말을 혼합시켜 Ni-Al 합금 분말의 소결을 돕게 함으로써, 일반적인 전극 제조 공정에서도 Ni-Al 합금 연료극의 제조가 가능하

며, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산이 용이한, 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

<15> 또한, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조되어, 반응 활성은 그대로 유지되면서, 구조적 안정성이 우수한, 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<16> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 의한 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법은, 연료전지에 사용되는 Ni-Al 합금 연료극을 제조하는 방법으로서, Ni-Al 합금 분말에 소결조제로서 Ni 분말을 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 한다.

<17> 본 발명에 의한 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법에 있어서, 상기 Ni-Al 합금 분말 대 Ni 분말의 혼합비는 30:70 내지 70:30인 것을 특징으로 한다.

<18> 본 발명에 의한 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법에 있어서, 상기 Ni-Al 합금 분말 대 Ni 분말의 혼합비는 40:60 내지 60:40인 것을 특징으로 한다.

<19> 본 발명에 의한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극은, 상기에 기재된 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

<20> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

<21> Ni-Al 합금 분말은 고온 소결이 어렵기 때문에 Ni-Al 합금 연료극을 대량 생산하기는 매우 어렵다.

<22> 본 발명에 의한 연료극의 제조 방법은, Ni-Al 합금 연료극의 소결을 용이하게 하기 위하여, Ni 분말을 혼합하여 Ni-Al 합금 연료극을 소결하는 방법이다. 이 때, Ni 분말은 Ni-Al 합금 분말의 소결을 돕는 역할을 할 정도만의 양을 첨가해야 하며, 기존 Ni-Al 합금 연료극이 갖

는 특성을 그대로 살리기 위하여 도 1과 같은 미세구조를 갖도록 연료극의 미세구조를 조절해야 한다.

<23> 즉, Ni-Al 합금 분말들이, 도 1에 도시된 전극 미세구조와 같은 3-D 네트워크를 이루어야만 기존 Ni-Al 합금 연료극이 갖는 내크립(creep) 특성을 기대할 수 있게 된다.

<24> 본 발명에 있어서, 첨가한 Ni 분말과 Ni-Al 합금 분말의 부피비(무게비)에 따라 내크립 특성이 달라지며, Ni-Al 합금 분말이 3-D 네트워크를 이루는 특정 부피비를 벗어난 범위에서는 내크립 특성이 급격하게 증가하게 된다.

<25> 연료극의 미세구조는 반응면적 및 기체전달통로의 확보, 용융탄산염 전지 내에서의 분포, 전기전도성 등을 고려하여 결정된 것으로 두께 약 0.8mm, 최초기공율 50% 이상, 평균기공크기 3-5 μ m 정도가 전형적인 연료극의 미세구조이며, 제작 방법은 대형화 측면에서 유리한 테이프 캐스팅 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극은 공지된 방법에 의하여 제조 가능하므로, 그 구체적인 제조 방법의 설명은 생략한다.

<26> 이하, 실시예를 들어 본 발명의 구성 및 발명효과를 보다 상세하게 설명한다. 아래의 실시예는 본 발명의 내용을 설명하나, 본 발명의 내용이 여기에 한정되지는 않는다.

<27> <실시예 1>

<28> 본 실시예에서는 Ni-Al 합금 연료극을 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

<29> 50:50 부피비로 니켈-알루미늄 합금 분말과 니켈 분말을 혼합한 후, 1000℃에서 3시간 이상 소성하였다. 전극의 기공율과 기공크기는 기존 니켈-크롬 연료극과 유사한 것으로 측정되었다.

<30> 제조된 연료극을 단위전지에 장착하여 650℃에서 운전하였다.

<31> 도 2는 50:50 부피비로 니켈-알루미늄 합금 분말과 니켈 분말을 혼합하여 제조한 연료극을 장착한 단위전지의 성능 측정 결과이다. 본 발명에 의한 전지는 약 3000시간 이상 커다란 성능 저하 없이 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 부하에서 0.8V 이상의 성능을 유지하였다. 그러나, 약 3300 시간 부근에서 서멀 커플(thermal couple) 고장으로 온도가 800°C 가까이 상승하면서 전지 성능 측정을 중단하였다.

<32> 일반적으로 연료극의 구조적 불안정에 의하여 발생하는 전지성능 저하는 내부저항(IR)의 증가를 수반한다. 그러나, 도 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 의해 제조된 연료극은 IR 값이 유지되고 있으며, 이로부터 본 발명에 의해 제조된 연료극이 기존의 연료극 보다 더 나은 구조적 안정성을 가지고 있음을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<33> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 의한 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법은, 그 자체만으로는 소결이 어려운 Ni-Al 합금 분말에 Ni 분말을 혼합시켜 Ni-Al 합금 분말의 소결을 돕게 함으로써, 일반적인 전극 제조 공정에서도 Ni-Al 합금 연료극을 제조할 수 있으며, 제조 작업이 간단하고, 경제적이며, 대량 생산을 가능하게 한다.

<34> 또한, 본 발명에 의한 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법은, 기존에 사용되는 Ni를 기초로 한 전극 제조공정을 그대로 활용하여 연료극을 제작할 수 있게 함으로써, 경제적이고, 작업성 및 대형화가 용이하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

연료전지에 사용되는 Ni-Al 합금 연료극을 제조하는 방법으로서,

Ni-Al 합금 분말에 소결조제로서 Ni 분말을 혼합하여 제조하는 것을 특징으로 하는 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 Ni-Al 합금 분말 대 Ni 분말의 혼합비는 30:70 내지 70:30인 것을 특징으로 하는 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

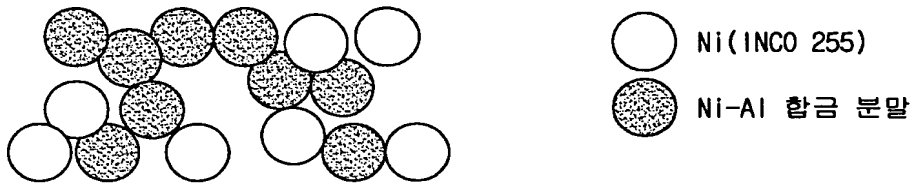
상기 Ni-Al 합금 분말 대 Ni 분말의 혼합비는 40:60 내지 60:40인 것을 특징으로 하는 니켈 분말을 이용한 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항 내지 제3항에 기재된 방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 연료전지용 Ni-Al 합금 연료극.

【도면】

【도 1】



【도 2】

